

LÉGKÖRI AEROSZOL VÍZOLDHATÓ SZERVES ALKOTÓINAK KÉMIAI JELLEMZÉSE

A Földön élő közel 6,5 milliárd ember életének napról – napra meghatározó tényezője az időjárás illetve ennek az adott helyen hosszabb időszakon át fennálló állapota az éghajlat, a klíma. Az éghajlat összetett és változékony rendszer, ami annak következménye, hogy kialakításában az időjárási jelenségek szűkebb értelemben vett színterén, az atmoszférán kívül olyan nagy természeti rendszerek is részt vesznek, mint a Nap, a hidroszféra, a litoszféra és a bioszféra – benne egyre növekvő mértékben az emberi tevékenység. Bár az említett rendszerek a fizika és kémia ismert törvényei szerint működnek, a fennálló bonyolult kölcsönhatások, csatolások miatt ezek kaotikusan, azaz előre nem látható módon határozzák meg a légkör összetételét, fizikai-kémiai állapotát ebből eredően az időjárást illetve végső soron az éghajlatot. Az aeroszol légköri folyamatokban betöltött szerepének tisztázása a XX. század húszas éveitől kezdve került a tudományos vizsgálatok középpontjába (Schmauss, 1929). A kutatások kezdetben az aeroszol szervesetlen alkotóira irányultak, az 1980-as évektől azonban a figyelem egyre inkább a szerves alkotókra terelődött. Munkánkban a légköri aeroszol vízzoldható szerves alkotóinak kémiai jellemzését tűztük ki célul. Elsősorban annak lehetőségét kívántuk felderíteni, hogy a korszerű elektrokémiai módszerekkel milyen új információk kaphatók a vízzoldható szerves aeroszol alkotók (WSOC) kémiai tulajdonságairól. Mivel a modern elektroanalitikai módszerek alkalmazása az aeroszol kémia területén újszerű kezdeményezés, ezért az irodalmi részben részletesen foglalkozunk a vonatkozó háttér ismeretek összefoglalásával. Kutatásainkban a hagyományos egyenáramú polarográfiás technikával a WSOC felületaktivitását, a voltammetriás stripping technikával pedig a WSOC réz(II)-ion megkötését tanulmányoztuk. Az előbbi tulajdonság a felhőképződésben, az utóbb említett pedig a fémionok légköri transzportjában, a fotokémiai folyamatok katalízisében és a sugárzás elnyelésben játszik szerepet.

1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS

1. 1 A légkör összetétele, az alkotók éghajlati szerepe

Az időjárás, az éghajlat kialakítása szempontjából a Föld felszínétől mért kb. 10 - 15 km-es rétegében, az ún. *troposzférában* lejátszódó folyamatoknak van elsősorban jelentősége. Közismert, hogy a légkör a fő összetevőknek számító nitrogénen és oxigénen kívül még *nyomkoncentrációban* előforduló gázokat és különböző, kolloid állapotú részecskéket, *aeroszolt* is tartalmaz. Bár ezek koncentrációja nagyon kicsiny, összességében alig éri el az 1 tf. %-ot, éghajlatra gyakorolt hatásuk mégis igen számottevő (IPCC, 2001). Ennek oka, mint alább látni fogjuk, az hogy a légkör nyomokban előforduló alkotói kölcsönhatásba lépnek a Nap és a Föld által kibocsátott elektromágneses sugárzással, és meghatározó szerepük van a Föld energiamérlegében.

A nyomgázok

A légkör a fő összetevőinek számító nitrogénen és oxigénen kívül kis koncentrációban előforduló gázokat is tartalmaz. Légköri tartózkodási idejük és koncentrációjuk alapján az atmoszféra *változó* (CO_2 , CH_4 , H_2 , N_2O , freonok, CH_3Cl , COS) és *erősen változó* (H_2O , CO , O_3 , NO_2 , NH_3 , SO_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, szénhidrogének) összetevői közé sorolhatóak.

Az éghajlat kialakításában fontos jelentősége van annak a ténynek, hogy a nyomgázok képesek a Napból és a Földről érkező elektromágneses sugárzás elnyelésére is. Az atmoszféra felsőbb rétegeiben lejátszódó folyamatok eredményeképpen a napsugárzás troposzférába jutó része a $\lambda = 300 - 2200$ nm hullámhosszúságú tartományban van. Ez főleg a látható (400 – 800 nm), részben pedig a földfelszínt melegítő IR és a különböző fotokémiai folyamatokat előidéző UV sugárzást is magában foglaló spektrumtartomány. A Föld által kibocsátott elektromágneses sugárzás jellemzően a $\lambda = 2000 - 4000$ nm hullámhosszúságú infravörös tartományába esik ($5000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$).

A földfelszín által kibocsátott infravörös sugárzás és bizonyos nyomgáz komponensek kölcsönhatása az ún. *üvegház hatás* kialakulását eredményezi. A Nap UV sugárzása és bizonyos nyomgáz komponensek kölcsönhatása pedig az atmoszféra kémiai állapotát meghatározó *reaktív speciesek*, képződéséhez vezet. A legfontosabb reaktív specieszek a fotokémiai reakciók által *gerjesztett atomok vagy molekulák* és a *párosítatlan spinű elektront tartalmazó szabad gyökök*. Ez utóbbiak a gerjesztett állapotú részecskék és a különböző (alapállapotú) molekulák között lejátszódó reakciók eredményeként jönnek létre.

A legfontosabb *üvegházhatású* gázok (CO_2 , CH_4 , CF_2Cl_2 , N_2O) kémiai szerkezetük következtében, képesek elnyelni a Föld infravörös sugárzását, majd az energiát saját hőmérsékletükön újra kisugározzák. A kisugárzás a környező levegő jelentős felmelegedésével jár, amit üvegházhatásnak nevezünk. A jelenséget Svante Arrhenius svéd kémikus már az 1900-as évek elején felismerte. A globális felmelegedés komoly környezeti, éghajlati veszélyei azonban főleg az utóbbi évtizedekben kezdtek egyre nyilvánvalóbban megmutatkozni.

Az atmoszféra nyomgázai a troposzférába jutó UV sugárzással is kölcsönhatásba lépnek, ami különböző *fotokémiai reakciók* sorozatát hozza létre (Mészáros, 1997a). Ezek között az egyik legjelentősebb az ózon fotokémiai bomlása, ami gerjesztett állapotú oxigénatomok keletkezéséhez vezet, amelyek azután a vízzel reagálva *hidroxilgyököket* hoznak létre. A hidroxil

gyök rövid élettartamú, *nagyon reaktív* részecske, amelynek fontos szerepe van az atmoszférában lejátszódó redoxi folyamatokban, különösen az atmoszférába kerülő illékony szerves anyagok oxidációjában. Hasonló szerepet tölt be az ózon és a nitrogéndioxid reakciójával képződő *nitrát gyök* is. Amíg azonban a hidroxil gyök a nappali órákban, a nitrát gyök az éjszakai periódusban biztosítja a légkör tisztításához (és más reakciókhoz is) szükséges oxidáló ágenseket (nappali kémia, éjszakai kémia).

Aeroszol

A légkör másik (szintén nyomokban előforduló) összetevője, az aeroszol. Aeroszoloknak nevezzük az olyan kolloid rendszereket, amelyek szilárd és/vagy cseppfolyós részecskék levegőben történő diszpergálásával jönnek létre. Megállapodás szerint légköri aeroszorról vízgőzre nézve telítetlen levegő esetén beszélünk. Ha a levegő túltelített, akkor az aeroszol részecskéken, mint felhőkondenzációs magvakon (CCN) a vízgőzből felhőcseppek képződnek (Mészáros, 1997). Az aeroszol nem csak az éghajlatra (IPCC, 2001, Andreae, 1995), hanem az emberi *egészségre* is hatással van (Hinds, 1998; Poppe, 2000) és a nyomfémek *biogeokémiai ciklusaiban* is fontos szerepet tölt be (Papp, 2002; Andreae, 1997; Prospero 1996; Prinn, 1992).

Az aeroszol jellemzésére az alábbi adatok használatosak: méret, morfológia, tömeg, részecskeszám és a kémiai összetétel. A részecskék mérete néhány nanométertől néhány száz mikrométerig terjed. A vizsgálatok szerint a részecskék méreteloszlása hárommódusu görbével jellemezhető, ami a részecskék *különböző eredetére* utal (Molnár, 2003, Salma, 2001). A legkisebb méretű részecskék a nyomgázok és a hidroxilgyökök reakciójával jönnek létre, rendszerint víz jelenlétében. Jellemző példa erre a kénsav aeroszol képződése a légköri kéndioxidból. Tehát az aeroszol részecskék egy bizonyos hányada magában a levegőben is keletkezik. Ezt a tényt először Junge ismerte fel, ami az aeroszol kémiai ismeretek fejlődése szempontjából korszaknyitó jelentőségű volt (Mészáros, 2001a). Az aeroszol részecskék keletkezésében a gőzök nukleációja játszik fontos szerepet. A nukleáció lehet homogén, amikor a folyamatban csak a kondenzálandó gőzök vesznek részt, de végbemehet már meglévő aeroszol részecskéken kondenzációs magvakon is (Mészáros, 1997). A kén-dioxid oldatkémiájából ismeretes, hogy az $\text{SO}_2(\text{g})$ oxidációja O_3 vagy H_2O_2 hatására *heterogén fázisú* reakcióként is végbemegy. A keletkező kénsavcseppekből különböző szulfát tartalmú részecskék (CaSO_4 , MgSO_4), a biogén ammóniával való reakció eredményeként pedig tipikusan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aeroszol keletkezik. A nukleációs periódusban rendkívül kicsiny ($0,01 - 0,05 \mu\text{m}$) méretű, nagyszámú (10^5 db/cm^3), de az aeroszol összes tömegéhez képest kicsiny tömegű, nagy fajlagos felülettel rendelkező részecskék keletkeznek.

A kicsiny részecskék Brown-féle mozgásuk közben egymással ütköznek, összetapadnak majd ún. *termikus koaguláció* révén nagyobb részecskékké állnak össze. Ez az ún. *akkumulációs* módus. A nukleációs és akkumulációs periódusban képződő részecskék alkotják az ún. *finom aeroszol frakciót*, amely méretét tekintve a $0,1 - 1 \mu\text{m}$ tartományt foglalja magába.

A harmadik módust alkotó részecskék nem kémiai/koagulációs úton, hanem a szárazföldi és tengeri felszín eróziójából, aprózódásából, ipari tevékenységből, közlekedésből származnak. Ezt a részecskék számát tekintve ugyan kicsiny, de nagy tömeget képviselő $1 - 100 \mu\text{m}$ méretű részt *durva aeroszol frakciónak* nevezzük.

Az aeroszol részecskék a légkörből különböző folyamatok révén távozhatnak. E folyamatok sebessége határozza meg az aeroszol légköri tartózkodási idejét. A durva, $1 \mu\text{m}$ -nél nagyobb

aeroszol szemcsék *gravitációs ülepedéssel*, az egészen finom, 0,1 μm -nél kisebb részecskék a koncentráció gradiensek és a turbulens diffúzió által meghatározott ún. *száraz ülepedéssel*, míg a 0,1 és 1 μm közötti részecskék a légköri csapadékkal az ún. *nedves ülepedés*, kimosódás révén távoznak el a légkörből. Az akkumulációs periódusban képződő aeroszol légköri tartózkodási ideje 7 – 10 nap.

A természetes és az emberi tevékenység révén légkörbe kerülő anyagok tehát fizikai és/vagy kémiai átalakulások után újra a felszínre (talaj, víz, bioszféra, épített környezet) kerülnek. Ezek a folyamatok nem csak a tartózkodási idők meghatározása szempontból fontosak, hanem azért is, mert az ülepedés által záródik a légkörből a többi környezeti szféra felé irányuló anyagáramlás, ami fontos részét képezi az elemek dinamikus biogeokémiai ciklusának. A légkörből ülepedés révén kerülnek fontos tápelemek az óceánokba és az esőerdők növényzetébe (Prospero, 1996).

Az aeroszol légköri, éghajlati szerepére csak viszonylag későn, a XX. század húszas éveiben figyeltek fel a kutatók (Mészáros, 2001a,b). Nyilvánvalóvá vált, hogy a vízpárát tartalmazó levegőben a felhőcseppek képződése az aeroszol részecskéken, mint kondenzációs magokon (CCN) indul meg. Éghajlati hatás szempontjából elsősorban a 0,125 – 1,0 μm méretű, ún. Mie-féle tartományt alkotó, finom aeroszol frakciónak van jelentősége. Ezek a részecskék *közvetlen* és *közvetett* módon is képesek befolyásolni az éghajlatot (IPCC 2001). Közvetlen hatásuk abban nyilvánul meg, hogy egyrészt *szórják*, másrészt *elnyelik* a troposzférát elérő UV sugárzást. Ezekben a jelenségekben az aeroszol részecskék méreten kívül (Mie-féle szórás) a részecskék kémiai összetételének is fontos szerepe van. Az aeroszol fentebb említett közvetett éghajlati hatása abban nyilvánul meg, hogy az adott nedvességtartalmú levegőben a cseppképződés, felhőképződés mindig az aeroszol részecskéken (CCN) indul meg (Twomey, 1974). A felhők, a napsugárzást széles spektrális tartományban reflektáló képességük (*albedo*) következtében, közel egy harmadával csökkentik a Földet érő összes sugárzó energiát. A troposzféra gáz és aeroszol állapotú alkotóinak éghajlati hatását mennyiségi módon az adott komponens által az 1 m^2 alapterületű légoszlopban, 1 s alatt létrehozott energiaváltozással az ún. *éghajlati kényszerrel* szokás jellemezni ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2} = \text{W}\cdot\text{m}^{-2}$). Valamely alkotó pozitív éghajlati kényszere az atmoszférára gyakorolt melegítő hatást, negatív éghajlati kényszere hűtő hatást jelent. Például a CO_2 éghajlati kényszere: $+2,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, az aeroszolé: 0 és $-2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ között változik (IPCC, 2001). Az üvegházhatású gázok melegítő hatását tehát az aeroszol hűtő hatása csak kisebb mértékben képes ellensúlyozni. Az összehasonlításakor figyelembe kell venni még azt is, hogy az üvegházhatású gázok tartózkodási ideje nagyon hosszú a térben és időben erősen változó koncentrációjú aeroszol tartózkodási idejéhez képest.

Az utóbbi idők kutatásai alapján egyre nyilvánvalóbbá vált, hogy az éghajlatot közvetlen és közvetett úton befolyásoló finom aeroszol esetében a részecskék mérete mellett kémiai összetételüknek is fontos szerepe van. E kérdés tárgyalásával ezért az alábbiakban részletesebben is foglalkozunk.

1.2. Az aeroszol kémiai összetétele - szervetlen és szerves alkotói

A különböző (városi, vidéki és óceáni) környezetekből származó finom aeroszokok fő szervetlen és szerves összetevői (NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , elemi szén, szerves szén) már többségükben ismertek (Mészáros, 1997b, Salma, 2006). Az analitikai kémiai módszerek fejlődésének köszönhetően, egyre bővíthet ismereteink köre a csupán nyomokban (ng/m^3) előforduló szervetlen és szerves alkotókról: pl. S, Si, Al, Ca, Cl, Br, Pb, átmenetifémek; alkánok $\text{C}_{18} - \text{C}_{50}$, alkének, alkil-benzol,

naftalinok, policiklikus aromások, aromás savak, alifás alkoholok C_{10} - C_{34} , Monokarbonsavak C_{10} - C_{32} , dikarbonsavak C_3 - C_7 , szerves nitrát (Mészáros, 1997c).

Szerves alkotók (VOC, SOA, WSOC, HULIS)

Bizonyos kémiai megfontolások alapján célszerűnek látszik megkülönböztetni az ún. *elsődleges* és *másodlagos* aeroszolókat (Gelencsér, 2004). Elsődleges aeroszolt juttathatnak a légkörbe a természeti folyamatok és az emberi tevékenység is. Ilyen folyamat lehet: az erózió ($< 1 \mu m$ finom por, lösz), a biomassa égetése (elemi szén, korom), vulkáni tevékenység (gázok, fémek), valamint a bioszféra (a talaj, a növénytakaró, óceán felszín) szerves anyag kibocsátása. Antropogén forrás: a széntüzelés (C, fémek), olajtüzelés (C, fémek), hulladékégetés (fémek, szerves anyagok, PAH, klórtartalmú vegyületek stb.), közlekedés (C, PAH stb.).

Az aeroszol másik, szintén jelentős hányada azonban nem a kibocsátott gőzök kondenzációjával, hanem a légkör bizonyos alkotókból ún. *prekurzorokból* a helyszínen, *in situ* kémiai reakciók révén képződik. Az így létrejött aeroszolt másodlagos aeroszólnak nevezzük. A másodlagos aeroszol képzésben fontos szerepet játszanak a légkör reaktív oxigén specieszei (ROS) elsősorban az O_3 , H_2O_2 valamint az OH és NO_3 gyökök. A másodlagos szerves aeroszol tipikus példája a kén-dioxidból és ammóniából keletkező $(NH_4)_2SO_4$ aeroszol is. Az ROS reagensek azonban nemcsak a szerves, hanem a légkörben előforduló *illékony szerves vegyületekkel* (VOC) is reakcióba lépnek, és azokat kevésbé illékony vegyületekké alakítják, amelyek azután különböző részecskék felületén kondenzálódhatnak. Az így létrejött aeroszolt *másodlagos szerves aeroszólnak* (SOA) nevezzük (Gelencsér, 2004). A VOC tipikus anyagai a növényzet által kibocsátott izoprén és monoterpén (marker vegyületük az α -pinén), a földgázkomponensek, valamint a talaj és az óceánok által kibocsátott alkánok. Az antropogén VOC források között elsősorban az energiatermelést, a vegyipart, közlekedést és a biomassa égetést (marker vegyülete a levoglükozán) kell megemlíteni.

A szerves anyag légköri szerepének tanulmányozása különösen azután vált kiemelkedően fontossá, miután felismerték, hogy az SO_2 prekursorból keletkező $(NH_4)_2SO_4$ aeroszol mellett a VOC prekursorokból keletkező SOA jelenlétében adott páratartalmú levegőben megnő a felhőkondenzációs folyamatok (a CCN részecskék) hatékonysága (Novakov 1993, 1996, Cruz, 1997, 1998, Brock, 2003). A SOA részecskék ugyanis lényegében oxidációs termékek, azaz az $(NH_4)_2SO_4$ -hoz hasonlóan szintén poláris (bizonyos mértékben vízzoldható) vegyületek, amelyek kondenzációs magként viselkednek. Az ilyen módon megnövekvő CCN koncentráció viszont hatással van a felhők szerkezetére. Adott páratartalom mellett, kis CCN koncentráció esetén kevés, nagy méretű csepp, nagy CCN koncentrációnál azonban nagyszámú, apró csepp keletkezik. A sok kis cseppből álló felhők sokkal fényesebbek, több sugárzást vernek vissza, mint a kevés de nagy cseppeket tartalmazó felhők (Molnár, 2003). A szerves anyag tehát a CCN koncentráción keresztül jelentős hatást gyakorolhat a klímára. A hatás mértéke, a szerves anyag felhőfizikai folyamatokban játszott szerepe azonban még korántsem tisztázott (Jacobson, 2000, Kanakidou, 2005, Rudich, 2007).

Az aeroszol szerves szén tartalma (TOC) a mintavétel helyétől függően 10 és 70% között széles tartományban változhat (Saxena, 1995, 1996). A szerves frakcióval ellentétben nagyon sokféle, különböző típusú, oldhatóságú és reaktivitású vegyületet tartalmaz (Jacobson, 2000). A kémiai jellemzés céljából a szerves anyagot vízzoldható (WSOC) és vízzoldhatatlan részre (WINSOC) szokás felosztani (Zappoli, 1999). A WSOC az összes szerves szén 20-70%-át

alkotja, amelyben egyedileg is azonosítható kisebb mól tömegű mono- és dikarbon-savak, alkoholok, aldehidek, ketonok és nitrátok jelenléte igazolható (Sempere, 1996, Kawamura, 1999, Peng, 2001, Kiss, 2002, Anttila 2005). A WSOC frakció tartalmaz továbbá nagyobb molekulájú, C_2 - C_7 polialkoholokat, aminosavakat és egyéb polifunkciós vegyületeket is (Saxena, 1996). A főleg HPLC, MS, NMR és CE technikával azonosított nagy számú vegyület ellenére azonban a WSOC-nek mintegy 60 - 70 %-a egyelőre ismeretlen szerkezetű, vízdoldható makromolekula (minden bizonnyal polielektrolit). 1998-ban Havers a WSOC vizsgálatokhoz azt figyelte meg, hogy az ismeretlen anyag UV-VIS, HNMR jellemzői sok szempontból hasonlatosak a természetes vizekben és a talajban előforduló humin anyagokhoz. Szinte azonos időben hasonló megfigyelésről számoltak be Facchini és munkatársai is (Facchini, 1999). A WSOC makromolekuláris frakciójára vonatkozóan Havers javasolta a "humin szerű" anyag (HULIS) elnevezést, amely az irodalomban azóta általánosan elterjedt (Havers, 1998b). A felismerés jelentős szemléletváltást és új kutatási irányokat indított el az aeroszol kémiában. Az aeroszol vizes extraktumából a HULIS-t ioncserés (Decesari, 2000) és SPE technikával (Varga, 2001) preparatív módon is sikerült izolálni. Az izolált anyag elemi analízise, UV, fluoreszcens, FTIR spektroszkópiás és HPLC-MS vizsgálata további adatokkal támasztotta alá az aeroszol HULIS és a humin anyagok közti hasonlóságra vonatkozó felvetést (Kiss, 2002, 2003, Salma, 2007). Az MS és gőznyomás ozmometria vizsgálatok szerint a HULIS átlagos móltömege 200-300 illetve 215-345 Da (Kiss, 2003). Mivel a képződő felhőcsepp felületi feszültsége fontos szerepet játszik a CCN aktiválásában, ezért részletesen vizsgálták az WSOC modellvegyületeinek tekinthető szerves savak (levoglukozán, 3-hidroxibutanon-sav, hidroxibenzoesav, pinosav és huminsav) felületi feszültség – koncentrációfüggvényeit (Tuckermann, 2004). Ezek az anyagok kis koncentrációban nem, vagy csak alig változtatták meg a víz felületi feszültségét, egy bizonyos koncentráció felett azonban ugrásszerűen csökkentették. Közvetlenül az aeroszorból izolált HULIS felületi feszültség – koncentrációfüggvényeit vizsgálva $(NH_4)_2SO_4$ jelenlétében (Kiss, 2004) megfigyelték, hogy a HULIS jelenléte sokkal nagyobb mértékben csökkenti az oldat felületi feszültségét mint a modell vegyületként vizsgált glutársav, cis-pinon-sav, malonsav (Shulman, 1996).

Annak ellenére, hogy a feltevést alátámasztani látszó érvek száma nő, a HULIS hipotézis mindaddig kétségbe vonható, amíg nem sikerül magyarázatot találni a HULIS eredetére. Egyes elképzelések szerint a HULIS vagy az ahhoz hasonló polimerek gázfázisú vagy köd vízben lejátszódó reakciók eredményeként *aromás* prekursorokból (Gelencsér, 2002, 2003, Hoffer, 2004, Kalberer, 2004), mások szerint *izoprénből* is képződhetnek (Limbeck, 2003). Ezt alátámasztani látszik az a tény, hogy HULIS-t vagy hozzá hasonló polimereket köd vízben és a legkülönbözőbb mintavételi helyekről származó aeroszolokban is sikerült kimutatni (Gelencsér, 2000, Kiss, 2001, 2002, 2003, Krivácsi 2000, Mayol-Bracero 2002, Salma, 2007). A HULIS képződését illetően meggyőző bizonyíték lenne, ha alkalmas prekursorokból polimerizált molekulák keletkezését is sikerülne kimutatni ún. ködkamra kísérletekben. Ilyen megfigyelésekről azonban egyelőre nem számoltak be (Cox, 2005).

1.3. A felületaktivitás polarográfiás vizsgálata

Az alábbiakban (2. fejezet) részletesebben foglalkozunk az aeroszol kémiai összetételének a felhőcsepp képződésben játszott szerepével – a CCN aktiválás Köhler-féle modelljével. A modell szerint az aktiválási folyamat egyik paramétere a cseppvíz felületi feszültsége, amelyet

elsősorban az aeroszol felületaktív szerves anyagai (elsősorban a HULIS) határoznak meg. Mivel munkánk egyik részét éppen a WSOC felületaktivitásának elektrokémiai vizsgálata képezi, ezért az alábbiakban összefoglaltuk azokat az irodalmi utalásokat, amelyek általában a felületaktív anyagok polarográfiás vizsgálatának lehetőségét tárgyalják. Kifejezetten a WSOC felületaktivitásának polarográfiás vizsgálatára irányuló korábbi irodalmi közlésekről nincs tudomásunk.

Természetes és mesterséges felületaktív anyagok egyaránt előfordulnak felszíni vizekben, jelenős szerepük a felületi jelenségekre gyakorolt hatásuknak tulajdonítható, ideértve a kolloidokat ill. szuszpendált részecskékből álló rendszereket is. A szerves anyag felületaktív tulajdonsága az elektrokémiában az elektród-oldat határfelületen való adszorpcióban nyilvánul meg, s ez az adszorpciós folyamat mérhető nagyságrenddel befolyásolhatja az elektród kettősrétegének tulajdonságát. Az elektrokémiai módszerek egy része ezt használja fel a felületaktív anyagok koncentrációjának meghatározására (Kalvoda, 1984).

Az egyik ilyen módszer, mely a felületaktív anyagok mennyiségi meghatározására irányul, a polarográfiás maximumok intenzitáscsökkentésén, -elnyomásán alapul. A Nobel-díjas Heyrovsky vizsgálatai óta ismert, hogy a szimmetrikus S-alakú egyenáramú (DC) polarográfiás görbék emelkedő szakaszán megjelenő maximumok felületaktív anyagokkal elnyomhatók. Ezt a jelenséget használták fel kis koncentrációjú felületaktív anyagok kimutatására (Meites, 1955). Számos közleményben számoltak be az egyes ionok, molekulák polarográfiás görbéin megjelenő maximum karakterisztikájának változatosságáról. Például az Ag(I), Hg(I), Cu(II), In(III), S_2O_8^- , O_2 és az alkáliföldfémek redukciójának velejárója a meglehetősen nagy intenzitású maximum megjelenése, míg az alkálifém kationok csak kis maximumot okoznak, és nem figyelhető meg maximum H_2O_2 , BrO_3^- , IO_3^- vagy Cd(II) esetén (Bauer, 1973).). A megfigyelt maximumok két csoportba sorolhatók: első- és másodrendű maximumok. Az oxigén DC polarográfiás görbe emelkedő szakaszán megjelenő maximum elsőrendű: fűrészfogra emlékeztet, azaz a lépcső megjelenésétől kezdődően meredeken emelkedik és éles, csaknem függőleges határban végződik.

Általában kis ionerősségű ($1\sim 10^{-3}$ M) alapoldatokban jellemző. Gyakorlati hasznosítására tett kísérletek két fontosabb iránya a felületaktív anyag mennyiségi meghatározása (Cosovic, 1985), illetve a szerves vegyületek (pl. bázikus festékek) molekulatömeg meghatározása volt (Rusznák, 1958). A maximumok gyakorlati hasznosítása természetes, meglehetősen nagyszámú, eltérő szerkezetű szerves anyagot tartalmazó minták esetén problémákba ütközik. Ugyan a felületaktív anyag kimutatási határa esetenként akár 0.01 mgL^{-1} is elérheti (Kalvoda, 1987), a módszer azonban nem specifikus, a jel intenzitást pedig több paraméter is befolyásolja (az alapoldat összetétele, a csepegő higanyelektród jellemzői, stb.). Mindezek ellenére a módszer egyértelműen alkalmas a minta felületaktivitásának érzékeny (bár nem specifikus) kimutatására.

1.4. Fémek és komplexképzők az atmoszférában

Az atmoszféra, mint egyfajta hatalmas szállítószalag, lehetővé teszi az egyes elemek, így pl. a fémek transzportját az egyes földi rendszerek között. Az aeroszolokban előforduló fémek legfontosabb természetes forrásai, a szárazföldi óceáni felületek aprózódása mellett, a természetes tüzek és vulkánkitörések, ugyan kisebb mértékben, de hozzájárulnak a kibocsátáshoz. Antropogén forrásaik közt említhetjük a fosszilis tüzelőanyagok és a biomassza égetését (széntüzelés: As, Sb, Hg; olajtüzelés: Ni, V; hulladékégetés: Cd, Mn, Cu, Hg), általában

a nagy hőmérsékletű ipari eljárásokat, a színesfém kohászatot (Cu, Cd, Zn, Ni, V, Cr, Hg stb.), illetve a közlekedést (Pb).

Általánosságban elmondható, hogy a fémek közvetlenül nem vesznek részt az atmoszférában lejátszódó folyamatokban, úgymint felhőképződés, látótávolság befolyásolása, vagy klíma alakítás (kivéve pl. az elektromágneses sugárzás abszorpcióra képes vas ásványt, a hematitot). A vizes fázisban lejátszódó kémiai reakciók szabályozásában azonban fontos szerepet játszhatnak (Mészáros, 1999). Az atmoszféra vizes fázisaiban lejátszódó komplexképződés – akárcsak a hidroszféra esetében – hatással lehet a fémek és/vagy a szerves anyagok oldhatóságára, módosíthatja a fém biológiai hozzáférhetőségét, katalitikus hatását. A komplexképző ligandum stabilizálhatja a fém különböző oxidációs állapotait, illetve a komplex részt vehet egyéb, pl. fotokémiai reakciókban. Mindezek mellett, a komplexképződés hatására növekedhet egyes szerves gázok oldhatósága a vizes fázisban (Papp, 1992).

A vizes fázisban is megtalálható átmenetifémek, leginkább a vas és mangán, a szulfit vizes fázisú oxidációjában játszott katalizátor szerepe már ismert. A fém-komplexek képződése befolyásolhatja ezt a katalizátor képességet. Jól kimutatható a napsugárzás hatására a fém-szerves sav, leginkább a vas(III)-oxalátó komplexek fotokémiai ciklusában az OH gyökök és H_2O_2 képződése (Zuo és Hoigné, 1994 és 1992). A dikarboxil- és α -keto savak (mint pl. az oxál-, piruin- és glioxálsav) fém-komplexeinek az atmoszféra vizes fázisaiban lejátszódó fotokémiai reakciója, végső soron az említett savak bomlásához vezet.

A réz szintén számos atmoszférikus reakcióban lehet érintett a Cu^{II} Cu^{I} redox ciklusán keresztül, így pl. az OH, H_2O_2 és O_2^- ciklusában (Losno, 1999), az SO_2 oxidációjában (Graedel, 1985), a vas redox ciklusában (Sedlak és Hoigné, 1993), az OH képződésben (Graedel, 1985). Általában, a szabad ionok aktivitása határozza meg a biológiai hozzáférhetőséget, illetve az atmoszférikus katalitikus tulajdonságot olyan reakciók esetén, mint az SO_2 oxidációja vagy az OH gyök képződése (Weshler., 1986).

Erősen szennyezett környezetben, pl. nagyvárosokban, a nagyobb fém tartalmú aeroszolok közvetlen egészségkárosító hatásával is számolnunk kell. Másrészt, mivel a fémek a kisebb mérettartományokban jelennek meg, a forrásaikhoz képest nagy távolságra juthatnak el, és hatással lehetnek a távoli vízi és szárazföldi ökológiai rendszerekre. A fémek biológiai hozzáférhetőségét és toxicitását jelentősen befolyásolja azok kémiai speciációja. Általánosságban, a szabad fémion vagy kis molekulatömegű komplexei sokkal könnyebben felvehetők az élő szervezetek számára, mint a nagy molekulákkal képzett fém komplexek.

Az eső- és ködvízben – számos más fém közül itt csak kettőt említve - az alábbi maximális réz koncentrációkat mérték: $<10^{-6}$ illetve $<10^{-5}$ M, ugyanez vas esetében $<10^{-5}$ illetve $<10^{-3}$ M (Okochi és Brimblecombe, 2002).

Fémek speciációjának vizsgálata szekvens kioldással A szilárd minták toxikus elemeinek fizikai és kémiai formájának meghatározása, megvalósítható különböző erősségű oldószerekkel végzett szekvenciális kioldás (Chester, 1989) és azt követő elemanalitikai (AAS, ASV, ICP és csatolt technikák) mérések révén (Hlavay., 1996; Espinosa., 2002, Slejkovec, 2000). Hlavay és munkatársai pl. a K-pusztá mérőállomáson gyűjtött finom aeroszol mintákban a réz százalékos megoszlását az alábbiakban találták: mintegy 35%-a karbonáthoz, ill. fém oxidhoz kötött, kb. 55%-nyi a szerves anyaghoz illetve szilikátokhoz kötött forma, és csupán közel 10%-a található mobilis fázisban. A fémek speciációjának további vizsgálata a mobilis fázison belül fontos

kérdés lehet, mivel a fém kémiai környezete jelentősen befolyásolhatja az egyes fémionok katalitikus hatását az atmoszféra vizes fázisaiban lejátszódó reakciókban.

Potenciális ligandumok

A fém-ionokkal komplexképzésre hajlamos szerves ligandumok gáz és aeroszol fázisban egyaránt jelen lehetnek az atmoszférában.

Az atmoszférában már kimutatott, ill. csak feltételezhető szerves vegyületek savdisszociációs egyensúlyi állandóit, Henry állandóját, továbbá az egyes ligandumok fémekkel képzett komplexeinek stabilitási állandóit gyűjtötte és hasonlíthatja össze Okochi és Brimblecombe, (2002). A komplexképzésre bírható szerves vegyületeket az alábbi főbb csoportokba sorolhatjuk.

(1) Az *oxovegyületek* közül, az egyetlen funkciós csoportot tartalmazó vegyületek (egyértékű karbonsavak, aldehidek, alkoholok, stb.) csak gyengén kötik magukhoz a fémionokat, relatíve nagy gázfázisbeli koncentrációjuk lenne szükséges a komplexképzéshez. Az α -karbonilvegyületek nem képeznek komplexet a fémionokkal, ellenben a β -dikarbonilok erősebb ligandumok, mivel vizes közegben enolát formában lehetnek jelen. Malondialdehidet csak ködkamrakísérletben sikerült kimutatni, 1,3-butadién és 4-oxi-2-pentanol fotooxidációs termékeként, azonban atmoszferikus körülmények között nem. A dikarbonilsavak (pl. oxálsav és malonsav) erős savak, általában Henry állandójuk nagy és viszonylag nagy stabilitású fémion-komplexeiket képeznek emiatt már kis koncentrációjuk is jelentős komplexképződéshez vezet. A szénlánc növekedésével ez a tulajdonság jelentősen csökken. A szukcinsav pl. rossz komplexképző hajlama miatt már „védve van” a fotokémiai bomlással szemben, ugyanis a Fe(III)/Cu(II)-dikarbonsav komplexekben lévő ligandumok, leginkább az oxál- és malonsav, vizes fázisban fotokémiai úton könnyen lebontható, s ez lehet atmoszférából való kiürülésük egy lehetséges módja. Néhány aromás vegyület potenciális kelátképző ligandum lehet, ilyen pl. a naftalin oxidációjából származó ftálsav. A számítások szerint már igen kis koncentrációja esetén is jelentős hányada komplexben lesz, s ez segítheti az aromás gyűrű fotokémiai bomlását.

(2) *Makromolekuláris ligandumok.* Aeroszolakban, esővízben, és ködben is találtak huminszerű anyagokat (Mukai, 1986; Likens, 1983; Harves., 1998; Zeppoli., 1999). Likens és Galloway (1983) mérési eredménye szerint a csapadékvízben a TOC 35-43%-át makromolekuláris (>1 kDa) szerves vegyületek alkotják. Mivel a felszíni vizekben megtalálható huminvegyületek közismerten jó komplexképzők, így feltételezhető, hogy az eső- és köd vízben, aeroszolakban megtalálható huminszerű anyagok lehetnek a meghatározó komplexképző ligandumok.

Fémkomplexek képződése

A szerves-fém komplex képződés lejátszódhat az atmoszféra vizes fázisaiban, úgymint aeroszolakban, felhővízben, ködben és esőben. Kimutatták, hogy pl. a réz(II)-ion legtöbbször erősen komplexált formában van jelen az atmoszférában (Spokes, 1996; Nimmo és Fones, 1994 és Cheng, 1994, Witt, 2005). Spokes és munkatársai (1996) kimutatták, hogy közepesen szennyezett esővizekben a réz nagyobb részt szerves komplex formában van jelen. Komplexképződési stabilitási állandókat ($\log K = 11.1$ és 13.2) is meghatároztak versengő liganum csere – adszorpciós stripping voltammetria módszerével, 7,7-es pH-ra pufferolt esővizekben (a módszerről, competitive ligand exchange – adsorption stripping voltammetry, CLE-AdSV, alább részletesebben is szó lesz.)

Ugyancsak erős komplexképző ligandum jelenlétét figyelték meg esővizekben, a CLE-AdSV-vel meghatározott komplexstabilitási állandó 10^{11} és 10^{14} között változott (Witt, 2005). Ugyanezen kísérletsorozatban megfigyelték, hogy a 4,2 – 7,8 pH tartományban a réz jelentős hányada szerves anyaghoz kötődik.

Okochi és Brimblecombe (2002) számításai szerint a réz(II)-ion, az atmoszférában ligandumként számításba vehető szerves vegyületekkel különböző erősségű komplexet képez. Az egyszerű monokarbonsavak (pl. hangyasav, ecetsav) atmoszférikus körülmények között nem képeznek jelentős stabilitású komplexet a réz-ionokkal. Az oxo- és hidroxo-karbonsavak kicsivel ugyan hatékonyabbak, de egészen nagy gázfázisbeli koncentráció lenne szükséges, hogy a komplexképződés bekövetkezzen. Az oxálsav, citromsav, azonban hatékony komplexképző és már kis koncentrációjuk esetén is hatékonyan megköthetik a Cu(II)- és Fe(III)-ionokat.

2. ELMÉLETI RÉSZ

2.1. A CCN aktiválásának Köhler-féle modellje

Amikor valamely adott páratartalmú levegődoboz felemelkedik, adiabatikusan lehűl, vízgőzre nézve *túltelítetté* válik, az aeroszol részecskéken pedig mint kondenzációs magokon (CCN) megindul a gőz kondenzációja, a felhőcseppek képződése. Ezek további növekedése vezet azután az esőcseppek kialakulásához (Mészáros, 1997).

Ha valamely adott hőmérsékleten a vízgőz a tiszta folyadékfázissal van egyensúlyban, akkor telített gőzről beszélünk, az így kialakuló nyomást *telítési gőznyomásnak* (tenzió) nevezzük és p^0 -al jelöljük (ha a tiszta gőz mellett nincs jelen a folyadék, telítetlen gőzről beszélünk).

Amennyiben a gőznyomás $p < p^0$, akkor a rendszer jellemzésére a relatív *telítettség* (S) vagy a százalékban kifejezett *páratartalom* ($RH = S \cdot 100$) szolgál.

$$S = \frac{p}{p^0}$$

Amennyiben azonban a gőz nyomása nagyobb, mint a telítési gőznyomás $p > p^0$, akkor a rendszer jellemzésére a *túltelítettség* (SS) használatos, amelyet az alábbi egyenlettel definiálunk:

$$SS = \left(\frac{p}{p^0} - 1 \right) = S - 1$$

A finom ($0,125 - 1,0 \mu\text{m}$) aeroszol részecskéken az adott páratartalmú levegőből a vízmolekulák kondenzációja tulajdonképpen új fázis keletkezésével jár, ami a túltelített rendszerben mindig bizonyos aktiválási folyamatot tételez fel. Az aeroszokra vonatkozóan a folyamat fizikai modelljének kidolgozása H. Köhler, (Meteorological Observatory, University of Uppsala igazgatója) nevéhez fűződik (Köhler, 1921). A modell két jelenséget vesz figyelembe. Az egyik az ún. *Kelvin-féle effektus*, amelynek értelmében tiszta víz esetén az r sugarú cseppecske felett kialakuló gőznyomás $p(r)$ fordítva arányos a részecske sugarával. $p(r)$; mindig nagyobb, mint a sík folyadék felületre jellemző p^0 érték. A másik figyelembe vett jelenség az ún. *Raoult-féle effektus*, amely szerint a vizes oldatok felett a vízgőz parciális nyomása $p(c)$ kisebb a p^0 telítési nyomásnál: $p(c) = a_w \cdot p^0$, ahol a_w a vízben oldott vegyületek koncentrációjától függő vízáktivitás. A levezetett egyenlet lehetővé teszi, hogy részecske (r) sugarának ismeretében kiszámítsuk az aeroszol részecske lokális, molekuláris környezetében kialakuló, ún. *egyensúlyi túltelítettség* $SS(r)$ értékét. Az egyensúlyi túltelítettség az aeroszol kémiai összetételére jellemző, *részecske specifikus* tulajdonság. Az említett két effektus figyelembevételével az ún. Köhler-egyenlet legegyszerűbben az alábbi formában írható fel:

$$SS(r) = \frac{p(r,c)}{p^0} - 1 = \frac{A}{r} - \frac{B}{r^3}$$

ahol $p(r,c)$ az r sugarú c koncentrációjú oldatcsepp felett kialakuló lokális nyomás, A és B pedig a Kelvin- és Raoult-féle hatást kifejező tagok:

$$A = \frac{2 \cdot \gamma \cdot M_w}{R \cdot T \cdot \rho_w}$$

$$B = \frac{3 \cdot v \cdot \phi \cdot m_s \cdot M_w}{4 \cdot \pi \cdot \rho_w \cdot M_s}$$

ahol:

M_w és M_s a víz és az oldott oldóanyag tömege (kg/mol)

ρ_w a víz sűrűsége (kg/m³)

γ az oldat felületi feszültsége (N·m⁻¹)

ν egy mól solute disszociációjából keletkező ionok száma, van't Hoff paraméter (ekv/mol)

ϕ az oldat ozmotikus együtthatója

m_s az oldott anyag tömege (kg)

R a gázállandó ($R=8,314$ J/K·mol)

T az abszolút hőmérséklet (K)

A Köhler egyenlet értelmében tehát a két ellentétes hatás eredőjeként az oldatcsepp felett a lokális túltelítettség *maximumon átmenő függvény* szerint változik a részecske méretének függvényében. A maximumnak megfelelő részecskeméret az ún. kritikus (aktiválási) sugár (r_c), a hozzá tartozó ordináta érték pedig az ún. kritikus túltelítettség. Növekedésre csak azok a részecskék képesek, amelyek kritikus sugara nagyobb mint r_c mivel a részecske higroszkópos növekedése esetén a lokális túltelítettség kisebb mint a környezeti (az egyenlet által előírt egyensúlyi) érték, tehát a rendszer a környezetből további vízmolekulákat vesz fel. A görbe maximumának helyét adott hőmérsékleten részben az oldott anyagra (M_s , ν , ϕ , m_s), részben pedig az oldatra (γ) jellemző paraméterek határozzák meg.

Az említett paraméterek közül a Kelvin-féle tagban szereplő felületi feszültséget a szerves anyagok már igen kis koncentrációban is képesek jelentős mértékben csökkenteni. Ez arra vezethető vissza, hogy az oldott szerves anyagok koncentrációja az oldat – levegő határretegben megnő, A felületi többlet koncentráció (Γ_s) és feszültség közötti összefüggést a Gibbs-féle izotermaegyenlet írja le (Zrínyi, 2006):

$$\Gamma_s = -\frac{c_s}{R \cdot T} \cdot \frac{d\gamma}{dc_s}$$

ahol c_s az oldott anyag koncentrációja. Ha az oldott anyagnak pozitív az adszorpciója, akkor ez csökkenti a felületi feszültséget. Negatív adszorpció esetén a felületi feszültség növekszik a koncentrációval. Az olyan molekulák számára, amelyek egyaránt tartalmaznak poláris és apoláris csoportokat, a pozitív adszorpció a kedvező. A molekula apoláris része ugyanis a levegő felé irányítottan, míg a poláris része a vizes fázisban helyezkedik el. A határreteg feldúsul az ilyen anyagokban és az oldat felületi feszültsége nagymértékben csökken (felületaktív anyagok). A felületaktív anyagok vizes oldataira Sziszkowszky az alábbi empirikus összefüggést találta:

$$\gamma_w - \gamma(c_s) = \Delta\gamma = a \cdot \ln(1 + b \cdot c_s)$$

ahol a és b empirikus konstansok. A WSOC-val kapcsolatos vizsgálatokban a felületi feszültség – koncentrációfüggésének leírására a fenti egyenletet több szerző is alkalmazza (Kiss, 2004).

2.2. Kompetitív ligandumcsere – AdSV

Kis koncentrációjú fémet és ligandumot tartalmazó rendszerekben a fém speciációjának egy lehetséges módját kínálja a versengő ligandum csere – adszorpciós stripping voltammetria (CLE – AdSV). A stripping voltammetriás mérés két fő részből áll: az első a vizsgált fém dúsítása az elektród felületen (elektrolízis vagy adszorpció révén). Ezt követi a felületen dúsult fém visszaoxidációja vagy redukciója. Az elmúlt két évtized során növekvő számban jelentek meg publikációk, melyek az stripping voltammetriás méréseknél a dúsítást a fémion valamely szerves

anyaggal képzett komplexe formájában valósítják meg. Az AdSV előnyei közé tartozik, hogy alkalmas olyan elemek nyomnyi koncentrációjának meghatározására is, melyek nem mérhetők a szokványos ASV technikával, vagy azért mert redoxireakciójuk nem reverzibilis, vagy mert nem képeznek amalgámot a Hg-elektroddal (Al, Fe, Co, Ni, Mo, V, Cr, Ti, U, La). Természetesen ez az eljárás alkalmas a szokványosan ASV technikával mért fémek vizsgálatára is (Town, 2003). Számos elemre vonatkozó kísérleti paramétereket foglalt össze táblázatos formában Panelli és munkatársa (Panelli, 1993). Az AdSV további előnyei közé sorolható a kivételes érzékenység, pontosság, precizitás és a műszerezettség viszonylagos olcsósága is (az ICP-OES, GF-AAS, stb. technikákhoz képest).

A CLE-AdSV technika az alábbi részfolyamatokat foglalja magába: (a) a ligandum (L_a) hozzáadása a mintához, (b) a ligandum ismert szerkezetű és stabilitású komplexet képez a vizsgált fémionnal, (c) a kialakult ML_a komplexek monoréteget alkotva adszorbeálódnak az elektród felületén (akár nyugvó, akár kis negatív potenciálon). Ezt követően elvégezhető a stripping lépés, amelyhez különböző gerjesztő függvényeket (leggyakrabban differenciál pulzus, ill. négyzőghullám potenciálfüggvényeket DP, SW) alkalmazhatunk. A közben regisztrált áram-potenciál görbéken jelentkező csúcs intenzitása az adszorbeálódott komplexben lévő fémion koncentrációjának függvénye.

AdSV-nél alkalmazott ligandumok száma egyre növekszik, ami ma már mintegy 40 elem meghatározását teszi lehetővé. Az elmúlt két évtizedben számos vizsgálat irányult az alkalmazható komplexek vizsgálatára, ugyanis a komplexképző szelektivitásának javítása nagymértékben hozzájárul a szelektivitás növekedéséhez. Az alkalmazott ligandumok típusai: hidroxí-azofestékek, dimetil-glioxin, oxin, dimetilén-triamin-pentaecetsav, melyek N és O donor csoportokat tartalmaznak. Az újabb ligandumok S donorcsoporttal is rendelkeznek (pl. 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiodiazol). Úgy tűnik, hogy a π -elektronszerkezet megnöveli az adszorpció valószínűségét, míg a S-donor csoport a kemisorpció elősegítője. A keletkezett komplexszel szemben támasztott követelmények: képződése legyen gyors, emellett legyen stabil, legyen felületaktív, vagy képes kémiai kötés kialakítására a higannyal, azaz adszorpcióval vagy kemisorpcióval dúsuljon a Hg-elektrod felületén és természetesen mutasson elektrokémiai aktivitást.

A képződő $Cu(Al)_2$ komplexnek a WSOC-vel szemben mutatott "versenyképessége" a komplex α -függvényével definiálható: $\alpha(CuAl)_2 = \beta(CuAl)_2 \cdot [Al]^2$. A versengési erősség tehát a CLE-AdSV esetén tetszőlegesen változtatható a hozzáadott ligandum koncentrációjának változtatásával, illetve más, erősebb vagy gyengébb ligandum kiválasztásával. Ez a rugalmasság, a versengő erősség nagyságrendi változtathatóságának képessége, a CLE mérések különleges sajátossága.

A réz speciáció vizsgálatára irányuló kísérletekben számos szerző a természetes ligandumok (DOM, esővíz NOM) eltérő koncentrációjáról, más és más stabilitási állandóról számolt be. Az eltérések adódhatnak az analitikai módszer rendszeres hibájából, a természetes kelátképzők keverék mivoltából, vagy az eltérő versengő erővel rendelkező ligandumok alkalmazásából.

Különböző aeroszol mintákban az összes Cu, Cd, Ni és Co tartalmat vizsgálta Nimmo (1994) AdSV-t is alkalmazva. Eredményeit összehasonlítva megállapította, hogy ez a voltammetriás technika versenytársa lehet a nyomelemzés egyéb ismert módszereinek (GF-AAS, ICP-OES).

A réz speciáció vizsgálatához többféle, eltérő komplexáló erősségű ligandumot alkalmaztak: oxin, szalicilaldoxin, benzoilaceton, tropolon stb. (Bruland, 2000).

2.3. van den Berg - Ruzic egyenlet

A versengő ligandum csere – adszorpciós stripping voltammetria módszerét (van den Berg 1982, 1984, és Ruzic, 1982) alkalmazta elsőként tengervízben képződő réz(II)-komplexek stabilitási állandóinak és komplexképző kapacitásának meghatározására.

A speciáció értelmezéséhez tételezzük fel, hogy a fémion – esetünkben a réz – a minta szerves anyagaival (L) 1:1 sztöchiometriai összetételű komplexet alkot:

$$K_{Cu,L} = \frac{[CuL]}{[Cu^{2+}][L']}, \quad (1)$$

ahol $K_{Cu,L}$ a látszólagos komplexképződési állandó, míg $[CuL]$, $[Cu^{2+}]$ és $[L']$ a komplexbe kötött fém, a szabad fémion-, illetve a komplexbe nem kötött szerves ligandum egyensúlyi koncentrációit jelöli. Az összes szerves ligandum koncentrációt (C_L) az alábbi mérlegegyenlet írja le:

$$C_L = [CuL] + [L']. \quad (2)$$

Ez utóbbiból kifejezve $[L']$ -t és behelyettesítve az (1) egyenletbe, átrendezés után az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\frac{[Cu^{2+}]}{[CuL]} = \frac{[Cu^{2+}]}{C_L} + \frac{1}{K_{Cu,L} C_L}. \quad (3)$$

Látható, hogy ha a $[Cu^{2+}]/[CuL]$ értékeket $[Cu^{2+}]$ függvényében ábrázoljuk, egyenest kapunk, melynek meredeksége $1/[C_L]$, tengelymetszete $(K_{Cu,L} C_L)^{-1}$ lesz. A szabad rézion koncentrációkat a mért csúcsáramokból (i_p) a következő összefüggés szerint számíthatjuk:

$$[Cu^{2+}] = \frac{i_p}{S} \quad (4)$$

ahol S az érzékenység (csúcsáram/réz koncentráció), az analitikai mérőgörbe meredeksége. A kapott $[Cu^{2+}]/[CuL]$ értékeket $[Cu^{2+}]$ függvényében ábrázoltuk. A pontokra illesztett görbe meredeksége és tengelymetszete alapján számítható a megkötődésre jellemző stabilitási állandó (K_{CuL}) és a komplexképző kapacitás (C_L).

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

3.1 Aeroszol mintavétel, mintatárolás

A mintavételezést K-pusztán, az Országos Meteorológiai Intézet háttérszennyezettség mérő állomásán végeztük. A vizsgálatokhoz használt finom ($D_p < 1,5 \mu\text{m}$) aeroszol Hi-Vol minták gyűjtése Andersen impaktorral történt, kvarc szűrőkre (Whatman, USA), ($40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, 7 napos periodicitással), a 2000-2002. terjedő időszakban. A mintákat alufóliába majd zárható műanyag tasakba csomagoltuk és feldolgozásukig fagyasztószekrényben tároltuk. Az aeroszol vízdoldható szerves és szervetlen anyagainak kinyeréséhez a Hi-Vol szűrők $15\text{-}20 \text{ cm}^2$ -es darabjait használtuk fel. A szűrődarabokat polarográfiás mérések esetén 10^{-3} M ammónium-szulfát oldatban, egyéb esetben MilliQ vízben egy éjszakán át áztattuk. A szuszpenzált részecskék eltávolítása céljából az extraktumot $0,22 \mu\text{m}$ pórusátmérőjű membránszűrőn szűrtük. A vizes extraktumok szerves szén tartalmát TOC analizátorral határoztuk meg.

3.2 Az elektrokémiai mérésekhez felhasznált anyagok, eszközök

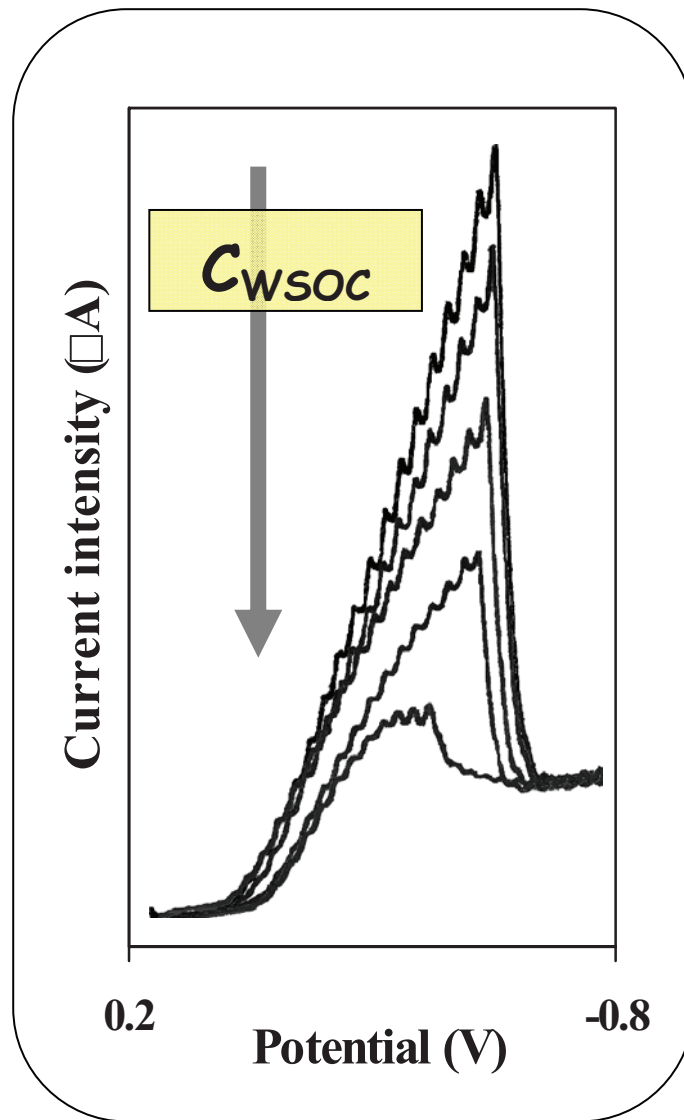
A polarográfiás maximumelnyomás vizsgálatokhoz használt modellvegyületek az alábbiak voltak: oxálsav, citromsav, malonsav, ecetsav, nátrium-alginát, glükóz és NRFA fulvósav (Nordik Reference Fulvic Acid). Az egyenáramú (DC) polarográfiás vizsgálatokhoz (OH-107 Multifunction Polarograph, Radelkis) csepegő higany munkaelektrodot és telített kalomel referencia elektrodot használtunk (alapoldat 1 mM ammónium-szulfát).

A WSOC-Cu(II) komplexképződés vizsgálatánál az oldatsorozatok készítéséhez alapoldatként $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Szalicilaldoxin (SA) komplexképzőt és $0,1 \text{ M}$ koncentrációjú HEPES (2[4-(2-hidroxietil)-1-piperazinil]-etánszulfonsav) pufferoldatot használtunk melynek pH-ját ammóniaoldattal 7.8-ra állítottuk. A Cu(II)-ionok koncentrációját a $1\text{-}10 \text{ mgL}^{-1}$ koncentráció-tartományban változtattuk.

A kompetitív ligandumcsere – adszorpciós stripping voltammetriás (CLE-AdSV) méréseket TraceLab50 (Radiometer) nyomelem analizátorral végeztük függő higanycsepp és AgCl referencia elektrod alkalmazásával. A mérések előtt az oldatból az oxigént nitrogén buburékoltatásával távolítottuk el.

3.3 A felületaktivitás vizsgálata a polarográfiás maximum elnyomásával

Az aeroszol WSOC valamint további néhány szerves modellvegyület (oxálsav, citromsav, malonsav, ecetsav, nátrium-alginát, glükóz és NRFA fulvósav) felületaktivitásának vizsgálatához, az 1 mM koncentrációjú ammónium-szulfát alapoldatban oldott oxigén DC polarográfiás görbéit használtuk (1. ábra). Az oxigén redukciós lépcsőjén megjelenő elsőrendű maximum maximális intenzitása a levegővel telített alapoldatban. $22,5 \pm 0,5 \mu\text{A}$. Az alapoldat 10 ml -éhez adagoltam a vizes aeroszol extraktumok, illetve a szerves modellvegyületek oldatainak $100 \mu\text{L}$ -es részleteit. Az alapoldat hígítását elkerülendő, minden modellvegyületből készített oldat koncentrációja, ammónium-szulfátra nézve megegyezett az alapoldatével (1 mM).



1. ábra

Az oxigén polarográfiás redukciós lépcsőjén fellépő maximum elnyomása az aeroszol WSOC adagolás hatására

3.4 A WSOC Cu(II)-megkötő képességének vizsgálata CLE-AdSV módszerrel

A CLE-AdSV kísérleti paramétereinek optimalálása.

A CLE-AdSV mérések egyik fontos lépése a ligandum, illetve ennek koncentrációjának helyes megválasztása. A réz speciációjának CLE-AdSV vizsgálatához, tenger- és felszíni vizek esetén többféle, eltérő komplexáló erősségű ligandumot használtak (zárójelben a $\log\beta_{\text{Cu(Al)}}2$ értékek): oxin (16,6), szalicilaldoxin (15,0), benzoilaceton (10,6), tropolon (10,0) (Bruland., 2000). Kísérleteinkhez a viszonylag erős komplexképző szalicilaldoxint (SA) használtuk. A szalicilaldoxin, a réz(II)-ionokkal 1:2 sztöchiometriai összetételű, planáris komplexet alkot, mely szerkezetéből adódóan könnyen adszorbeálódik a HMDE felületen. Az adszorbeált komplex

elektroaktív, jól definiált csúcsot ad a $-330 - (-360)$ mV potenciáltartományban. Réz-ionok esetén az SA komplexképző érzékenyebb, mint az oxin, ill. a tropolon. A szalicilaldoxim ligandum szelektivitása is megfelelő. Annak ellenére, hogy az SA is komplexet képez számos, az aeroszol mintában is található fémionnal (pl. Fe, Zn, Ni, Pb, Co), a képződő komplexek csúcsai nem fednek át a rézkomplexével és a módszer érzékenysége is jóval kisebb, mint a $\text{Cu}(\text{SA})_2$ komplexre (Campos, 1994). Különböző ligandum koncentrációk esetén kapott kalibráló görbék alapján a mérésekhez a versengő SA ligandumot egységesen $3,75 \cdot 10^{-4}$ M koncentrációban használtuk.

Az CLE-AdSV mérésekhez a versengő ligandum koncentrációjához lehetőleg kis WSOC koncentrációit kell választanunk. Kísérleteinkben ez 4 mgC L^{-1} körüli érték volt.

A kalibráló egyenes meredeksége megegyezett az egyensúlyi titrálási görbe telítési szakaszának meredekségével, ami arra utal, hogy a WSOC komponensek adszorpciója nem zavar a versengő ligandum viszonylag nagy koncentrációja esetén.

A réz összes (analitikai) koncentrációjának meghatározását anódos stripping voltammetriásan (ASV) végeztük $0,1 \text{ M-os HNO}_3$, KNO_3 keverék alapoldatban, addíciós módszerrel.

A Cu(II)-WSOC komplexképződés voltammetriás vizsgálata

Analitikai mérőgörbe készítéséhez használt oldatsorozatban a réz koncentrációja $4 \cdot 10^{-8}$ - $1,2 \cdot 10^{-7}$ M között változott, a komplexképző szalicilaldoxin koncentrációját pedig állandó $3,75 \cdot 10^{-4}$ M értéken tartottuk (puffer, HEPES, $\text{pH} = 7,8$). A rézionok kis koncentrációja miatt a $\text{Cu}(\text{SA})_2$ komplex képződése nagyon lassú. A voltammetriás görbéket az egyensúly beállta után (6 h várakozás) regisztráluk ($E_p = -0,335 \text{ V}$).

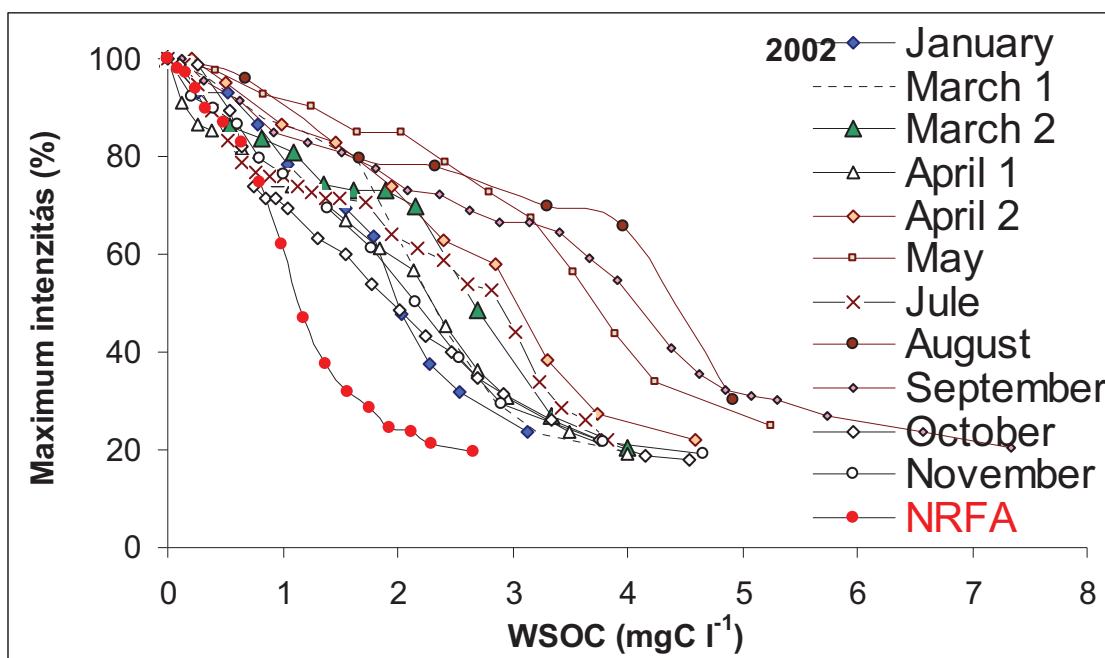
A kompetíciós (CLE-AdSV) vizsgálatokhoz a kalibráló oldatsorozattal megegyező összetételű, és a WSOC-t $3\text{-}4 \text{ mgC/L}$ koncentrációban tartalmazó oldatsorozatot készítettünk. A réz koncentrációt Cu standard hozzáadásával a $6 \cdot 10^{-8}$ - 10^{-7} M tartományban változtattuk. Az egyensúly beállta után a voltammetriás görbéket a kalibrációval azonos módon és készülék beállítások mellett regisztráltuk.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

4.1. A WSOC felületaktivitásának polarográfiás vizsgálata

Az aeroszol WSOC polarográfiás maximumra gyakorolt hatása

A 2000-2002 időszakban gyűjtött atmoszferikus finom aeroszolok vízzoldható szerves anyaga eltérő, évszakok szerint változó polarográfiás maximumelnyomó hatást mutatott (2. ábra). A hatásban jelentkező eltérést jól jellemezhetjük az ún. $C_{\max,50}$ értékekkel, azaz a maximum 50%-os elnyomásához szükséges WSOC koncentrációkkal: míg a téli hónapok esetén már a 1 – 2 mgC/l is elégséges volt, addig a nyári hónapok (július, augusztus) mintáiból nyert WSOC-ból mintegy 4 – 4,5 mgC/l kellett ugyanazon hatás eléréséhez.



2. ábra

Az aeroszol WSOC maximum elnyomó hatásának szezonális változása (NRFA=fulvósav)

Modellvegyületek polarográfiás maximum elnyomó képessége

Az atmoszferikus finom aeroszolok vízzoldható szerves anyagai eltérő, évszakok szerint változó polarográfiás maximumelnyomó hatásának értelmezéséhez különböző modell vegyületek maximumelnyomó hatását vizsgáltuk, a korábbi kísérleteinkkel megegyező kísérleti körülmények között (alapoldat, hőmérséklet, stb.).

A D(+)-glükóz, a vizsgált koncentráció tartományon belül (<50 mgC/l) nem okozott csökkenést a polarográfiás maximumok intenzitásában.

Egyszerű szerves savak esetén (pl. citromsav, malonsav) sem volt megfigyelhető maximum intenzitás csökkenés ugyanezen koncentrációtartományban. Éppen ellenkezőleg, kis mértékű intenzitás növekedést okoztak. Az oxálsav esetében is csupán >100 mgC/l, viszonylag nagy koncentrációknál kezdődött meg a maximum intenzitás csökkenése.

A nagyobb molekulatömegű polikarbonsavak (alginsav, fulvósav) esetében jelentős maximumelnyomó hatás volt megfigyelhető. Az alginsav (polihidroxikarbonsav) mintegy 40-szer hatékonyabbnak bizonyult az oxálsavnál (már < 40 mgC/l koncentráció is elegendő volt a teljes maximumelnyomáshoz). Leghatékonyabb maximumelnyomónak a fulvósav (NRFA) bizonyult (<5 mgC/l).

A különböző aeroszol extraktumokkal tapasztalt jelentős polarográfiás maximum elnyomó hatás is megerősíti tehát azt a feltevést, miszerint a WSOC-ben makromolekuláris polisavak is elfordulnak (HULIS), melyek felületi feszültség csökkentő hatásuk révén jelentős hatást gyakorolnak az atmoszférában lejátszódó felhőképződési folyamatokra.

4.2. A WSOC – rézion megkötő kapacitásának és stabilitási állandójának meghatározása

Kísérleteinkkel igazoltuk, hogy a vizsgált finom aeroszol vízzeloldható szerves anyaga (feltehetően azon belül is a HULIS) a Cu(II)-ionokkal stabil komplexet képez. A képződő komplex stabilitási állandóját (1:1 sztöchiometriát feltételezve) a van den Berg – Ruzic egyenlettel számítottuk (1. Táblázat). A vizsgált időszakban gyűjtött aeroszolak vízzeloldható szerves anyagának komplexképző erősségében nem mutatkozott jelentős különbség. Az aeroszol WSOC-Cu(II) komplexekre kapott logK értékek (16.0 – 16.5) az édesvizek szerves anyagaina meghatározott logK értékekkel (9,3 - 17,5) mutat hasonlóságot (van Leeuwen, 2005).

1. táblázat

Cu(II)-komplexek stabilitási állandói

Minta(L)	lgK _{CuL}	Versengő ligandum	Irodalom
Ecetsav	2.2	-	
Oxálsav	6.2	-	Inczédy
EDTA	18.7	-	
Fulvósav	5.46 (4.2)	pH 6	Essington
Alginsav	4.6	pH 3.4	Jang
Tengervíz	13.1 – 15.6	SA, pH 7.8	Rue
Édesvíz	16.6 – 18.3	Oxin, pH 7.5	Jin
Esővíz	11.2 – 13,2	Tropolon, pH 7.7	Spokes
Aeroszol, K-pusztá (2000)	16.0 – 16.5	SA, pH 7.8	saját

Rue *et al.*, 1995: *Marine Chem.* 50, 117.

Spokes *et al.*, 1996: *Atm. Environ.* 23, 3959.

Jin *et al.*, 2000: *Anal. Chim. Acta* 412, 77.

Essington, M.E. 2004: *Soil and Water Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, p215.

Inczédy, J.1970: *Komplex egyensúlyok analitikai alkalmazása*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, pp. 279-320.

Az alkalmazott számítási módszer lehetővé teszi a WSOC komplexképző kapacitásának meghatározását is, amelynek értéke számításaink szerint 6.6 – 39 nmol Cu(II) / mgC (2. táblázat). Ezt az értéket összehasonlítva az irodalomban közölt természetes vizekre (esővíz, tengervíz, édesvizek) vonatkozó adatokkal elmondható, hogy a vizsgált aeroszol WSOC komplexképző kapacitása nagyságrendileg megegyezik más természetes rendszerekben mért irodalmi értékekkel. Meg kell jegyezzük, az így meghatározott kapacitásértékeket a mintában jelen lévő egyéb fémionok (Zn, Ni, Fe, stb.) is befolyásolhatják.

2. táblázat
Természetes vizek és aeroszol Cu(II)-megkötő kapacitásának összehasonlítása

Minta	C _L (nM)	Versengő ligandum	Irodalom
Tengervíz	5.7 – 17.3	SA, pH 7.8	Rue
Édesvíz (tavak)	0.79 – 3.22	Oxin, pH 7.7	Jin
Esővíz	10.2 – 34.5	Tropolon, pH 7.8	Spokes
Aeroszol minta K-pusztá	6.6 – 39 (nmol / mgC)	SA, pH 7.8	Saját mérés

Rue *et al.* (1995) *Marine Chem.* 50, 117.

Spokes *et al.* (1996) *Atm. Environ.* 23, 3959.

Jin *et al.* (2000) *Anal. Chim. Acta* 412, 77.

Ha csupán az egyensúlyi állandók és a kapacitások értékét tekintenénk, feltételezhetnénk, hogy a réz légköri transzportja kizárólag nagyon stabil komplex formájában történik, ami egyben a fém toxicitásának jelentős csökkenését is eredményezi, s a komplexképzés miatt csökkenhet a réz egyes atmoszferikus reakciókban betöltött katalitikus hatása, ugyanakkor növekedhet a fotokémiai reakciók hatékonysága. Nem hagyhatjuk azonban figyelmen kívül azt a tényt, hogy a pH 7,8 oldatokban mért látszólagos egyensúlyi állandó, ill. komplexképző kapacitás atmoszferikus körülmények között (pH = 4 - 6) akár több nagyságrenddel is csökkenhet. Az atmoszferikus körülményekre való extrapoláláshoz mindenképpen szükség lenne a WSOC ligandum protonálódási mellékreakciójának ismerete.

Az aeroszollokkal kapcsolatos elektrokémiai vizsgálataink ráirányították figyelmünket más elektrokémiai módszerek alkalmazására is. Ezek között kiemelkedő jelentősége lehet pl. a ciklikus voltammetriának (CV), amellyel a WSOC elektronátviteli, redoxi tulajdonságai vizsgálhatók. Tekintettel arra, hogy a légkörben a reaktív oxigén speciesek hatása is a WSOC redoxi tulajdonságain alakul, ezért a CV alkalmazása jelentősen hozzájárulhat másodlagos aeroszol képződés ma még kevésbé ismert folyamatainak tisztázásához.

IRODALOM

- Aerosol Radiative Forcing and Climate Change, 1996: National Academy Press, Washington, D.C.
- Andreae, M.O. 1995: Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. In: World Survey of Climatology. Vol. 16: Future Climates of the World, A. Henderson-Sellers (ed). Elsevier, Amsterdam, pp. 341-392.
- Andreae, M.O. and P.J. Crutzen, 1997: Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, 276, 1052-1056.
- Anttila, P., H. Hyötyläinen, A. Heikkilä, M. Jussila, J. Finell, M. Kulmala, M. Riekkola 2005: Determination of organic acids in aerosol particles from a coniferous forest by liquid chromatography – mass spectrometry, *J. Separation Sci.*, 28, 337-346.
- Bauer, H. H., 1973: Polarographic maxima: influence of the nature of the electroactive species. *Electrochimica Acta*, 18, 355-358.
- Brock, C.A. et al.: 2003: Particle growth in urban and industrial plumes in Texas, *J. Geophys. Res.*, 107, D22, 4662.
- Bruland, K.W., Rue, E. L., Donat, J. R., Skrabal, S. A., Moffett, J. W., 2000: Intercomparison of voltammetric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample. *Anal. Chim. Acta*, 405, 99-113.
- Campos, M.L.A.M., C.M.G. van den Berg, 1994: Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldehyde. *Anal. Chim. Acta*, 284, 481-496.
- Cheng, J., C. L. Chakrabati, M. H. Back, W.H. Schroeder, 1994: Chemical speciation of Cu, Zn, Pb and Cd in rainwater. *Anal. Chim. Acta*. 288, 141-156.
- Chester, R., F.J. Lin, K.J.T. Murphy, 1989: A three stage sequential leaching scheme for the characterisation of the sources and environmental mobility of trace metals in the marine aerosols. *Environmental Technol. Letters* 10, 887-900.
- Cosovic, V., V. Vojvodic, T. Plese, 1985: Electrochemical determination and characterization of surface active substances in freshwaters. *Water Res.* 19, 175-183.
- Cox, R.A. 2005: Atmospheric Chemistry, *Faraday Discussions*, 130, 519-524.
- Cruz, C.N. and S.N. Pandis, 1997: A study of the ability of secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei. *Atmos. Environ.*, 31, 2205-2214.
- Cruz, C.N. and S.N. Pandis, 1998: The effect of organic coatings on the cloud condensation nuclei activation of inorganic atmospheric aerosol. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 103, 13111-13123.
- Espinosa, A.J.F., M.T. Rodriguez, F.J.B. de la Rosa, J.C.J. Sánchez, 2002: A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atm. Environ.* 36, 773-780.
- Facchini, M.C., Fuzzi, S., Zappoli, S., Andracchio, A., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Mészáros, E., Hansson, H.C., Alsberg, T., Zebühr, Y. 1999: Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air. *J. Geophys. Res.*, 104 (D21), 26821-26832.
- Facchini, M.C., M. Mircea, S. Fuzzi, and R.J. Charlson 1999: Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature*, 401, 257-259.
- Gelencsér, A. 2004: Carbonaceous Aerosols, Springer, Dordrecht, p.83.
- Gelencsér, A., A. Hoffer, Z. Krivácsy, G. Kiss, A. Molnár, E. Mészáros, 2002: On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol. *J. Geophys. Res.*, 107, D12, doi:10.1029/2001JD1299.

- Gelencsér, A., M. Sallai, Z. Krivácsy, G. Kiss, E. Mészáros, 2000a: Voltammetric evidence for the presence of humic-like substances in the fog water. *Atmospheric Research*, 54, 157-165.
- Gelencsér, A., T. Mészáros, M. Blazsó, G. Kiss, Z. Krivácsy, A. Molnár, E. Mészáros, 2000b: Structural characterisation of organic matter in fine tropospheric aerosol by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 37, 173-183.
- Graedel, T. E., C.J. Weschler, M.L. Mandich, 1985: Influence of transition metal complexes on atmospheric droplet acidity. *Nature*, 317, 240-242.
- Havers, N., P. Burba, D. Klockow, A. Klockow-Beck, 1998a: Characterisation of humic-like substances in airborne particulate matter by capillary electrophoresis. *Chromatographia*, 47, 619-624.
- Havers, N., P. Burba, J. Lampert, D. Klockow, 1998: Spectroscopic characterisation of humic-like substances in airborne particulate matter. *J. Atmos. Environ.*, 29, 45-54
- Hinds, W.C. 1998: Aerosol Technology, Properties Behavior and Measurement of Airborne Particles, 2nd ed. J. Wiley New York.
- Hlavay, J., K. Polyák, I. Bódog, Á. Molnár, E. Mészáros, 1996: Distribution of trace metals in filter-collected aerosol samples. *Fresenius. J. Analytical Chem.* 354, 227-232.
- Hunter, K. A., K. C. Lee, 1986: Polarographic study of the interaction between humic acids and other surface-active organics in river waters. *Water Research*, 20, 1489-1491.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2001, Climate Change 2001: The scientific Basis, Third Assessment Report. *Website*: Climate Change 2001 The Scientific Basis.htm
- Jacobson, M.C., H.C. Hansson, K.J. Noone, R.J. Charlson 2000: Organic atmospheric aerosols: review and state of the science, *Rev. Geophys.* 38, 267-294.
- Kalvoda, R., 1984: Polarographic determination of adsorbable molecules. *Pure and Appl. Chem.*, 59, 715-722.
- Kanakidou, M., J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, F.J. Dentener, 2005: Organic aerosol and global climate modeling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1023-1053.
- Kawamura, K., F. Sakaguchi, 1999: Molecular distribution of water soluble dicarboxylic in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics, *J. Geophys. Res.*, 104 (D3) 3501-3509.
- Kiss, G., B. Varga, A. Gelencsér, Z. Krivácsy, Á. Molnár, T. Alsberg, L. Persson, H.C. Hansson, M.C. Facchini, 2001: Characterisation of polar organic compounds in fog water. *Atmos. Environ.*, 35, 2193-2200.
- Kiss, G., B. Varga, I. Galambos, I. Ganszky, 2002: Characterization of water soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *J. Geophys. Res. A.*, 107, D21, ICC1/1-ICC1/8.
- Kiss, G., Tombácz, E., Varga, B., Alsberg, T., Persson, L. 2003: Estimation of the average molecular weight of humic like substances isolated from fine atmospheric aerosol, *Atmos. Environ.*, 37, 3783-3794.
- Köhler, H., 1921: Zur Kondensation des Wasserdampfes in der Atmosphäre, *Geophys. Publ.*, 2, 3-15.
- Krivácsy, Z., G. Kiss, B. Varga, I. Galambos, Zs. Sárvári, A. Gelencsér, Á. Molnár, S. Fuzzi, M.C. Facchini, S. Zappoli, A. Andracchio, T. Alsberg, H-C. Hansson, L. Persson, 2000: Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis. *Atmos. Environ.*, 34, 4273-4281.
- Krivácsy, Z., A. Gelencsér, G. Kiss, E. Mészáros, Á. Molnár, A. Hoffer, T. Mészáros, Zs. Sárvári, D. Temesi, B. Varga, U. Baltensperger, S. Nyeki, E. Weingartner, 2001: Study of the chemical character of water-soluble compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch. *J. Atmospheric Chem.*, 39, 235-259.

- Likens, G.E., J. N. Galloway, 1983: The composition and deposition of organic carbon in precipitation. *Tellus*, 35B, 16-24.
- Limbeck, A., H. Puxbaum, 1999: Organic acids in continental background aerosols, *Atmos. Env.*, 33, 1847-1852.
- Losno, R., 1999: Trace metals acting as catalysts in a marine cloud: a box model study. *Physical Chemistry of the Earth (B)* 24, 281-286.
- Mayol-Bracero, O.L., P. Guyon, B. Graham, G. Roberts, M.O. Andreae, S. Decesari, M.C. Facchini, S. Fuzzi, P. Artaxo, 2002: Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *J. Geophys. Res.*, 107, D20, doi: 10.1029/2001JD000S22.
- Meites, L., M., McMurray, P.H., Seinfeld, J.H., 1995: *J. Geophys. Res.* 100, 755 – 770.
- Mészáros E. 1997a: Levegőkémia, Egyetemi Jegyzet, Veszprém, 35.o.
- Mészáros E. 1997b: Levegőkémia, Egyetemi Jegyzet, Veszprém, 101.o.
- Mészáros E. 1997c: Levegőkémia, Egyetemi Jegyzet, Veszprém, 99.o.
- Mészáros E. 1997d: Levegőkémia, Egyetemi Jegyzet, Veszprém, 81.o.
- Mészáros E. 2001a: Levegőkémia: új tudomány a kémia és a meteorológia határán, *Magyar Kémikusok Lapja*, 56, 284-290.
- Mészáros E. 2001b: A környezettudomány alapjai, Akadémiai Kiadó, 41. o.
- Mészáros E. 2001c: A környezettudomány alapjai, Akadémiai Kiadó, 44. o.
- Mészáros E. 2001d: A környezettudomány alapjai, Akadémiai Kiadó, 79. o.
- Mészáros Ernő: Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1999.
- Molnár Á. 2003: A légköri aeroszol részecskék körforgalma Magyarország felett, in: Anyagáramlások és hatásaik a természetben, Szerk.: Glatz F., MTA Társadalomkutatói Központ, Budapest, 91. o.
- Mukai, A., Y. Ambe, 1986: Characterization of acid humic like substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin, *Atmos. Environ.* 20, 813 – 819.
- Nimmo, M., G. Fones, 1994: Application of adsorptive cathodic stripping voltammetry for the determination of Cu, Cd, Ni and Co in atmospheric samples. *Anal. Chim. Acta*, 291, 321-328.
- Novakov, T., C. E. Corrigan, 1996: Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles. *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2141-2144.
- Novakov, T., J.E. Penner, 1993: Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, 365, 823-826.
- Okochi, H., P. Brimblecombe, 2002: Potential trace metal-organic complexation in the atmosphere, (Mini-review) *The ScientificWorld Journal*, 2, 767-786
- Panelli, M. G., A. Voulgaropoulos, 1993: Applications of adsorptive stripping voltammetry in the determination of trace and ultratrace metals. *Electroanalysis*, 5, 355-375
- Papp S., 2002: Biogeokémia, Egyetemi Jegyzet, Veszprém, 134.o.
- Papp Sándor, Rolf Kümmel: Környezeti Kémia, Tankönyvkiadó, Budapest, 1992
- Peng, C.G. and C.K. Chan, 2001: The water cycles of water-soluble organic salts of atmospheric importance, *Atmos. Environ.*, 35, 1183-1192.
- Poppe, III, C.A. 2000: Review: epidemiological basis for particulate air pollution health standards, *Aerosol Sci. Technol.*, 32, 4-14.
- Prinn, R.G., D. Hartley, 1992: Atmosphere Ocean and Land: Critical Graphs in Earth System Models in: Modeling the Earth System Ed.: Ojuma, D., University Corporation for atmospheric Research/Office for Interdisciplinary Earth Studies, Boulder CO.

- Prospero, J.M., 1996: The atmospheric transport of particles to the Ocean, *in*: Particle Flux in the Ocean, Eds.: Ittekkot, V., P. Shefer, S. Honjo, P.J. Depertis, J. Wiley and Sons, New York.
- Prospero, J.M., M. Uematsu, D.L. Savoie, 1989: Mineral aerosol transport to the Pacific Ocean. *In*: Chemical Oceanography, J.P. Riley, and R. Chester, Eds., Academic Press, London, 188-218.
- Rudich, Y., N.M. Donahue, T.F. Mentel, 2007: Aging of organic aerosol: Bridging the gap between laboratory and field studies, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 58, 321-352.
- Rusznák I., I. Králik, K. Fukker, 1958: Vizsgálatok a polarográfiás maximumelnyomás segítségével. *Magyar Kémiai Folyóirat* 64, 397-400.
- Ruzic I., 1982: Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. *Anal. Chim. Acta* 140, 99-113
- Saxena, P., L.M. Hildemann, 1996: Water soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atmos. Chem.*, 24, 57-109.
- Saxena, P., L.M. Hildemann, P.H. McMurry and J.H. Seinfeld, 1995: Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 100, 18755-18770.
- Schmauss, A., A. Wigand, 1929: Die Atmosphäre als Kolloid, Vieweg und Sohn Braunschweig, 1929.
- Sedlak, D.L., J. Hoigné, 1993: The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters. *Atmospheric Environment* 27A, 14, 2173-2185
- Sempéré, R. and K. Kawamura, 1996: Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from western Pacific. *Atmos. Environ.*, 30, 1609-1619.
- Salma, I., T. Weidinger, W. Maenhaut, Gy. Záray, 2001: Sources of atmospheric coarse and fine particles in Budapest, *J. Aerosol Sci.*, 32S1769-S7710.
- Salma, I., W. Maenhaut, 2006: Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city, *Environmental Pollution*, 143, 479-488.
- Salma, I., R. Ocskay, C. Xuguang, E. Maenhaut 2007: Sampling artefacts, concentration and chemical composition of fine water soluble organic carbon and humic like substances in a continental urban atmospheric environment, *Atm. Environm.*, 41, 4106 – 4118.
- Shulman, M.L., M.C. Jacobson, R.J. Charlson, R.E. Synovec and T.E. Young, 1996: Dissolution behaviour and surface tension effects of organic compounds in nucleating droplets. *Geophys. Res. Lett.*, 23, 277-280.
- Slejkovec, Z., Salma, I., van Elteren, J.T., Zemplén-Papp, É., Záray, Gy., 2000: Speciation of arsenic in coarse and fine urban aerosols using sequential extraction combined with liquid chromatography, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366 830-834.
- Spokes L. J., M. Lucia, A. M. Campos és T.D. Jickells, 1996: The role of organic matter controlling copper speciation in precipitation. *Atm. Environm.*, 30, 3959-3966.
- Town, R. M., H. Emons, J. Buffle: Speciation analysis by electrochemical methods. 443-444 o., *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*, Eds: R. Cornelis, H. Crews, J. Caruso, K. Henmann, Wiley and Sons, 2003.
- Tuckermann, R., H.K. Cammenga 2004: The surface tension of aqueous solutions of some atmospheric water soluble organic compounds, *Atm. Environ.* 38, 6135-6138.
- Twomey, S., 1974: Pollution and planetary albedo, *Atmos. Environ.* 8, 1251-1256.

- van den Berg, C.M.G, 1982: Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibrium with MnO_2 . I. Theory. *Mar. Chem.* 11, 307-322.
- van den Berg, C.M.G, 1984: Determination of the complexing capacity and conditional stability constants of complexes of copper(II) with natural organic ligands in seawater by CSV of copper-catechol complex ions. *Mar. Chem.*, 15, 1-18.
- van den Berg, C.M.G, J. R. Donat, 1992: Determination and data evaluation of copper complexation by organic ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry at varying detection windows. *Anal. Chim. Acta*, 257, 281-291
- van Leeuwen, H.P., R.M. Town, 2005: Kinetic limitations in measuring stabilities of metal complexes by CLE-AdSV, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7217-7225.
- Varga, B., G. Kiss, I. Ganszky, A. Gelencsér, Z. Krivácsy, 2001: Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol. *Talanta*, 55/3, 561-572.
- Weshler, C.J., M.L. Mandich, T.E. Graedel, 1986: Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ion sin atmospheric droplets. *J. Geophys. Res.* 91 (D4), 5189-5204.
- Witt, M., T. Jickells, 2005: Copper complexation in marine and terrestrial rain water. *Atm. Environm.*, 39, 7657-7666.
- Zappoli, S., A. Andracchio, S. Fuzzi, M.C. Facchini, A. Gelencsér, G. Kiss, Z. Krivácsy, A. Molnár, E. Mészáros, H.-C. Hansson, K. Rosman, and Y. Zebuhr, 1999: Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmos. Environ.*, 33, 2733-2743.
- Zrínyi, M.: A fizikai kémia alapjai II, Műszaki Kiadó, Budapest, 2006. (p. 133.).
- Zuo, Y.G., J. Hoigné, 1992: Formation of H_2O_2 and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1014-1022
- Zuo, Y.G., J. Hoigné, 1994: Photochemical decomposition of oxalic, glyoxalic and pyruvic acid catalized by iron in atmospheric waters. *Atmos. Environ.* 28, 1231-1239.